

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

JP 03/02736

07.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 8日

出願番号

Application Number:

特願2002-064449

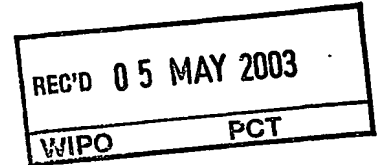
[ST.10/C]:

[JP2002-064449]

出願人

Applicant(s):

日本碍子株式会社



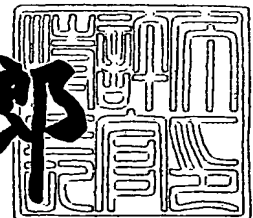
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026505

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04026

【提出日】 平成14年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34
B01D 53/36
B01J 23/02

【発明の名称】 アルミナ担持担体、触媒体及びアルミナ担持担体の製造方法

【請求項の数】 20

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 野田 直美

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 鈴木 純一

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 山田 寛治

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミナ担持担体、触媒体及びアルミナ担持担体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、リング、フォームからなる群から選ばれた一種の構造体からなる担体であって、

前記担体内および／または前記担体のセル壁表面に、アルミナを配置してなることを特徴とする担体。

【請求項 2】 前記担体内および／または前記担体のセル壁表面に、さらに触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を配置してなる請求項 1 に記載の担体。

【請求項 3】 前記アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質がシリカである請求項 2 に記載の担体。

【請求項 4】 前記シリカが前記担体上に直接配置され、その上にアルミナが配置されているものである請求項 2 または 3 に記載の担体。

【請求項 5】 前記担体がハニカム体である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の担体。

【請求項 6】 前記担体が、主成分としてコージェライトを含有したものである請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の担体。

【請求項 7】 前記アルミナが、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、 θ -アルミナ、 α -アルミナ及び非晶質アルミナからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有するものである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の担体。

【請求項 8】 前記アルミナが、主成分として α -アルミナを含有するものである請求項 7 に記載の担体。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の担体に触媒材を担持したものである触媒体。

【請求項 10】 触媒材がアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有するものである請求項 9 に記載の触媒体。

【請求項 11】 アルミナを担体に担持させてプライマリーなアルミナが担持さ

れた担体を得、次いで、得られた担体を少なくとも1回焼成することを特徴とするアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項12】 前記プライマリーなアルミナが担持された担体を、乾燥処理後少なくとも1回焼成する請求項11に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項13】 前記プライマリーなアルミナが担持された担体を、200℃以上の温度で少なくとも1回焼成する請求項11又は12に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項14】 前記プライマリーなアルミナが担持された担体を、1300℃以下の温度で少なくとも1回焼成する請求項11～13のいずれか1項に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項15】 前記アルミナの担持にアルミナ粉末、アルミナゾル、またはアルミナ粉末とアルミナゾルとの組み合わせから選ばれたいずれか1種の材料を使用する請求項11～14のいずれか1項に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項16】 前記アルミナの担持にアルミナゾルを使用する請求項11～13のいずれか1項に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項17】 触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持させる工程を含む請求項11～16のいずれか1項に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項18】 前記触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の担持に、前記触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属のゾルを使用する請求項17に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項19】 前記触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアル

カリ土類金属のゾルがシリカゾルである請求項 1 7 または 1 8 に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項 2 0】 前記焼成を 2 回行う請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミナ担持担体、同担持担体の製造方法および触媒体に関する。さらに詳しくは、触媒材として自動車排ガス浄化用の NO_x 吸蔵触媒に代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属、特に、 Li 、 Na 、 K 、 Ca を含有した触媒材を搭載するために使用する担体であって、アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、触媒材を搭載して長期使用しても実質的に劣化が発生しない触媒体用として使用可能な担体、該担体の製造方法、並びに該担体に NO_x 吸蔵触媒に代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属、特に、 Li 、 Na 、 K 、 Ca を含有した触媒材等を担持した触媒体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジン等が普及するに伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の NO_x を効果的に浄化することのできる NO_x 吸蔵触媒が実用化された。 NO_x 吸蔵触媒に用いられる NO_x 吸蔵成分としては、 K 、 Na 、 Li 、 Cs 等のアルカリ金属、 Ba 、 Ca 等のアルカリ土類金属、 La 、 Y 等の希土類等が知られており、特に、 Ba は NO_x 吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温度域での NO_x 吸蔵能に優れる K の添加が試みられつつある。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 NO_x 吸蔵触媒は、通常、前記 NO_x 吸蔵成分を含む触媒材を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料や $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Al}$ 合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけ、 Li 、 Na 、 K 、 Ca に腐食され、劣化しやすいとい

う問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコージェライト担体の場合には、前述のアルカリ金属等と反応してクラックが発生するなどして深刻な問題となっている。

【0004】 なお、排ガス浄化用触媒体には、従来から活性アルミナが、貴金属等に代表される触媒活性成分を高分散させるための高比表面積を有する担持母材として使用されているが、本発明では、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有する触媒材を担体に担持してなる触媒体において、触媒担持の前の担体にアルミナのプレコートを施すことによって、コージェライトハニカムに代表される担体を触媒層中のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属との接触、ひいてはそれ等との反応から保護する目的であるという点で異なる。

【0005】 本発明は、このような従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 NO_x 吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒材を担持するに好適な担体であって、触媒体として使用した場合において、アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化抑止が可能で、かつ、長期使用の可能な担体、該担体の製造方法、および該担体に触媒材を担持させた触媒体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有する触媒材を担持するに好適な担体において、担体内および／または担体のセル壁表面に、アルミナを配置してなることを特徴とする担体、および該担体に触媒材を担持させた触媒体が提供される。

【0007】 また、本発明によれば、アルミナを担体に担持させる工程と、所望により触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担体に担持させる工程とを含み、かくして得られた担持担体を焼成することを特徴とするアルミナが担持された担体の製造方法が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明においては、触媒材として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属に対して反応性の低いアルミナを担体内および／

または担体のセル壁表面に予め配置しておく。このようにしておくことにより、触媒材を担持させた触媒体が使用中に高温に晒されても、担体はアルミナによってアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属から保護され、これらとの反応が抑えられるため、結果的に劣化が抑止される。

【0009】 アルミナは様々な相が知られているが、本発明においては、安定性が重要であり、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、 θ -アルミナ、 α -アルミナ、非晶質アルミナ等が好適である。一般的には、 α -アルミナは、使用環境によっては高耐食性の点で、好ましく、非晶質アルミナは、緻密な保護膜を形成し易いという点で好ましく、また、 γ -アルミナは、触媒材との馴染みがよいという点で好ましいといえる。しかしいずれにしても、所望とする厚さのアルミナ層が形成されておれば、アルミナ相の種類には実質的に左右されることなく、所望とする効果が発揮されることは驚くべきことであるといえる。

【0010】 なお、アルミナの各相は、単独で用いてもよく、また複数相を混合させて配置させてもよい。例えば α 相と非晶質、 γ 相と非晶質を混合配置させることによって、 α 相や γ 相の特質を発現させつつ、非晶質の緻密性を併せ持たせることができ、好ましい。

【0011】 担持（配置）するときのアルミナの形態には特に制限はなく、アルミナ単独でも、他の物質との複合物、混合物であってもよいが、耐食性の観点からはアルミナが90質量%以上であること、さらには実質的にアルミナ単独、換言すれば、アルミナのみを配置することが好ましい。他成分を複合および／または混合させる場合には、それ自体アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属に対して耐食性の高いものや、アルミナの耐食性や耐熱性を高める作用を有するものを選択することが好ましい。

【0012】 なお、アルミナ源として、アルミナ粉末、好ましくは、アルミナゾルを、より好ましくは、アルミナ粉末とアルミナゾルとを、さらに好ましくは実質的にアルミナ粉末とアルミナゾルのみを用いる。なお、アルミナ源としては、実質的にアルミナゾルのみを用いることにより、緻密なアルミナを担体にコーティングできるので好ましい。また、アルミナゾルとアルミナ粉末をコーティングすることにより、アルミナゾル単独のコーティングの場合と比較して、より高

い焼成温度を採用でき、また形成されるアルミナコーティングの表面部分での亀裂の発生も無く、さらに、より少ないコーティング回数で所定量のアルミナをコーティングできるので好ましい。使用するアルミナの種類、担持方法、焼成条件などについては、以下に詳述する。

【0013】 具体的なアルミナ源としては、担持方法との関係により、例えば、固体（粉末）を用いて担持する場合には、酸化物等、液体（溶液又は分散液）を用いて担持する場合には、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物、有機酸塩、アルミナゾル等の各種溶液又は分散液（以下、「アルミナ源含有液」と総称する）が適宜用いられ、中でも、焼成等の処理により、アルミナ以外の成分は触媒体内に残留しないような形態のものが好ましい。アルミナを担体内および／または担体と触媒材との間に配置する方法としては以下のような方法を挙げることができる。

【0014】

[アルミナを担体内に配置する方法]

比較的粘性の低いアルミナ源含有液に担体を浸漬することにより、同液を触媒などでコーティングされないいわゆるバージン担体内部に浸透させ、同担体内にアルミナ源を配置させることができる。この方法は、担体が多孔質である場合に好適に用いられ、開気孔の表面にまでアルミナ源を導入することができる。また、担体を作製する段階（製造工程）で、原料にアルミナ源を添加しておく手法であってもよい。この場合、アルミナ源は、溶液又は分散液の形で添加しても、酸化物をはじめとする固体（粉末）の形で添加してもよい。添加したアルミナ源は、担体の製造工程において他原料と化合物を形成してもよいが、アルミナとして存在する方が好ましい。アルミナ源含有液に担体を浸漬する手法と担体原料にアルミナ源を添加しておく手法とでは、担体材の露出すなわち触媒材中のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属との接触を抑制する観点からは、前者の浸漬手法の方が好ましい。当然、担体の材質そのものをアルミナとすることが、最も耐食性を向上させ得るが、この場合には、アルミナの低耐熱衝撃性が問題とならないように、使用時に温度制御することや用途を限定すること等が必要である。

【0015】

[アルミナを含むプレコート層を、担体のセル壁表面に配置する方法]

担体内にアルミナを配置する場合とは異なり、担体の構造によって特に影響を受けることは少ない。具体的な手法としては、アルミナゾル等を含む比較的粘性の高い溶液又は分散液を用い、同液で担体をコーティングすることによって担体と所望の効果を発揮する触媒材からなる層との間にアルミナをプレコート層として配置することができる。アルミナ源としてアルミナゾルを、固形分で全体の50質量%以上、さらには90質量%以上用いると、緻密なプレコート層を形成し易いという点で好ましい。実質的にアルミナゾルのみを用いることがより一層好ましい。

【0016】 他の例としては、例えば、アルミナ粉末等をスラリー化してコーティングすることによりこのプレコート層を配置してもよく、さらに、スラリー化の際、有機バインダーおよび/または無機バインダーを添加する手法も、プレコート層が剥離し難くなる点で好ましい。中でも、アルミナゾルは、プレコート層中のアルミナ割合が高まり、且つ緻密化にも寄与するという点で、最も好ましい。アルミナ粉末を用いる場合には、前述の様に各種相のものが、好適に用いられる。また、相や粒径や組成等が異なる複数種を混合して用いてもよく、別々に順を追ってコーティングしてもよい。なお、これらのプレコート層を配置する手法において、担体が多孔質である場合には、コーティングの際に溶液又は分散液やスラリーの一部が開気孔等を通じて担体内に侵入することもあるが、特に問題はない。

【0017】 上記においては、アルミナを担体内に配置する方法とアルミナを含むプレコート層を、担体のセル壁表面に配置する方法との分けて説明したが、以下は、両方法に共通する事項についてまとめて説明することとする。

【0018】 アルミナ粉末とアルミナゾルとを交互にコーティングするのも好ましい実施態様のひとつである。この際、先ず、アルミナ粉末をコーティングし、次いで、アルミナゾルをコーティングすれば、コーティングの表面をより緻密にできるし、逆にアルミナゾルを先ずコーティングし、次いで、アルミナ粉末をコーティングすれば、より担体への密着性を高めることができる。何れの順であ

っても、アルミナ粉末のコーティングにあたり、無機バインダーとしてさらにアルミナゾルを同時に使用してもよい。形態、粒径、相、組成、濃度等の異なる複数種のアルミナ源を用い、それ等を順次コーティングする場合には、最表面の成膜性の観点からは、粒径の大きい種から順にコーティングしていくことが好ましい。

【0019】 アルミナゾルを用いる場合、ゾル中の Al_2O_3 含有量は、3～30質量%が好ましい。3質量%未満はコーティング回数の増大を招き、30質量%を超えると粘性の増大により、コーティング時に目詰まりが発生し易くなる等の不都合が発生する場合があるからである。さらに、5～25質量%がより好ましい。

【0020】 アルミナゾルを用いる場合、そのpH安定剤は、HCl、 HNO_3 、 CH_3COOH 等の酸が好ましいが、有機酸より無機酸の方がより好ましく、中でも HNO_3 が非常に好ましい。なお、その場合、アルミナゾルを構成する粒子（コロイド）の大きさは、担体がセラミック製ハニカム構造体などの多孔質である場合には、その微細孔まで侵入し得るように、アルミナゾルのコロイド平均粒径を担体の平均細孔径 \geq コロイド平均粒径、好ましくは担体の平均細孔径 $\times 10\% \geq$ コロイド平均粒径、とするように選択する。具体的には、コロイド平均粒径で500nm以下とすることが好ましい。200nm以下であれば焼成後に担体表面を緻密に覆うことができてより好ましく、100nm以下がさらに好ましい。

【0021】 アルミナ粉末を用いる場合、その粒径は、担体が多孔質である場合には、その微細孔まで侵入し得る様、担体の平均細孔径 \geq アルミナ粉末平均粒径、さらには担体の平均細孔径 $\times 30\% \geq$ アルミナ粉末平均粒径、とすることが好ましい。具体的には、アルミナ粉末の平均粒径が1 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であればさらに好ましい。

【0022】 アルミナ粉末とアルミナゾルを混合して用いる場合、その好適な混合比は、アルミナ粉末：アルミナゾル中 Al_2O_3 分＝1：0.2～1：4である。両者の混合比で、アルミナ粉末を1：4以上となるようにアルミナ粉末を混合すると、用いたアルミナ粉末に由来する効果を好適に発現させることができ、

一方 1 : 0. 2 以上にアルミナゾルを混合すると、アルミナゾルに由来する緻密性を好適に発現させることができる。さらに好ましくは、両者の混合比は、1 : 0. 5 ~ 1 : 2 である。この範囲内では、両方のメリットをバランスよく発現させることができる。

【0 0 2 3】 アルミナ粉末の他にも、ムライト、ジルコニア、チタニア、SiC 等、他の耐食性に優れる材料の粉末を、アルミナゾルを始めとするアルミナ源含有液と混合してコーティングに用いるのも、好ましい手法である。

【0 0 2 4】 同一のコート材、あるいは異なる形態、相、粒径、組成、濃度のコート材を用いて複数回のコーティングを行なう場合、各々のコーティング後に乾燥と焼成を行なってもよく、また先にコーティングしたものが、次のコーティング時に、焼成してなくても再溶出する懸念が小さければ最後にまとめて焼成してもよいが、その場合にも先のコーティングが終了した時点で、少なくとも乾燥を行なうことが好ましい。最後にまとめて焼成する場合は、工程が簡略化できる一方、各々のコーティングの後に乾燥→焼成を行う場合には、各々のコート材に合わせて互いに異なる焼成条件を設定することが可能となる。また、続く触媒コーティングで、既にプレコートしたものが再溶出する懸念が小さければ、乾燥のみによってプレコートを終了することもできる。この場合、触媒材担持後の焼成がアルミナ担持後の焼成を兼ねることとなり、工程が簡略化される。乾燥は、ボックス型乾燥機や熱風乾燥機による急速乾燥が簡便且つ効率的であり、好適に適用されるが、コート表面のひび割れが問題となる場合には、自然乾燥、調湿乾燥、真空凍結乾燥等により改善することができる。

【0 0 2 5】 上述の如く、コーティングをした後、乾燥させあるいは乾燥させることなく焼成してもよい。勿論、同一種類のコート材または相異なるコート材を複数回コーティングした後、焼成してもよく、各コーティングの後、焼成してもよい。複数回コーティングする場合には、成分、形態、相、粒径等の相異なるコート材を交互に使用してもよい。なお、複数回コーティングする場合には、各コーティング毎に焼成をして、コーティング→焼成の工程を繰り返してもよい。この場合には、最初の焼成の前後で、同一のコート材を用いてもよく、また、最初の焼成の前後で、成分、形態、相、粒径等いずれかにおいて相異なるコート材

を用いてもよい。焼成を2度行う場合には、1回目と2回目の焼成を同一条件で行ってもよく、1回目と2回目の焼成を異なる条件で行ってもよい。

【0026】 異なる形態、相、粒径、組成、濃度等を有する複数のアルミナ源またはアルミナ源を用い、さらに必要に応じてアルカリ金属と反応しやすい成分や後述するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を併用し、「担体内配置」と「中間層配置」を組み合わせ適用することも、好ましい手法である。

【0027】 担体が多孔質である場合、コーティングにより吸水率を20%以下、さらには10%以下に低減することが好ましい。アルミナのコーティングの後、アルカリ金属を含む触媒材スラリーを担持する際、同スラリーの担体内部への浸透を抑制できるからである。

【0028】 アルミナを担体内および／または担体のセル壁表面に担持する（配置する）方法はこれらに限られないが、何れの場合にも、アルミナを担持した段階で一旦250℃以上の温度で焼成するなどしてアルミナを固定化する。触媒材を担持させるには、所望とする効果を発揮する触媒材、例えば、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む NO_x 吸蔵触媒材からなる層をアルミナの上に設けることが好ましい。500℃以上とすれば一層確実に固定化される。アルミナを担持する際に、アルミナそのものの以外のアルミナ源を用いた場合には、用いたアルミナ源が脱水又は分解又は酸化してアルミナを生成する温度以上の温度で焼成を行うことが好ましい。特に、アルミナゾルを含むコート材をコーティングする場合には、アルミナゾルが80～150℃で固化するため、80～250℃の乾燥のみで固定化させてもよい。この場合、工程が簡易になるばかりでなく、コーティングの表面に熱により亀裂が入るのを抑制することができる。

【0029】 さらに、焼成温度を制御することにより、所望のアルミナ相を発現させることも可能である。例えば、耐食性の高い α 相を得たい場合、 α -アルミナ粉末を原料としてコーティングすることもできるが、 γ -アルミナ等の他相のアルミナ粉末又はアルミナゾル等の別のアルミナ源を用いて担持を行った後、大気雰囲気にて1000℃以上の温度で焼成することにより、 α 化を促進するのも、緻密な α -アルミナ相を形成させるという点で好ましい手法である。さらに、1100℃以上とすると、 α 化が加速されるため、さらに好ましい。焼成後に

全て α 相となっていることも、好適な形態である。逆に、 γ 相を得たい場合には、 900°C 以下で焼成することが好ましい。触媒体を連続して製造するに際しては、焼成温度によるアルミナ相制御は、触媒材担持後の焼成工程においても可能であるが、設定できる温度は、触媒材が劣化しない範囲に留める必要がある。

【0030】 アルミナの担持は、既に述べた如く、必要に応じて複数回行ってもよい。その場合、乾燥工程を間に挿みながら含浸やコーティングのみを複数回繰り返して最後に焼成を行ってもよいし、最後だけでなく、複数回の含浸やコーティングの間にも焼成を行ってもよい。その際、コート材、例えば、アルミナ源の種類、性質等は勿論のこと、担持方法、乾燥・焼成条件等は、回によって同一であっても異なってもよい。例えば、1回目の担持では、アルミナ源の含浸又はコーティングの後に、少なくとも 1000°C 以上、好ましくは 1100°C 以上の温度で焼成して、緻密な α 相を生成させ、続く2回目の担持では、アルミナ源の含浸又はコーティングの後に、 900°C 以下の温度で焼成することによって γ 相を生成させ、さらにその上に担持される触媒材との馴染みをよくさせることを好適例として挙げることができる。 γ ・ α 各相に非晶質を混在させれば、各相の特質に加え、表面に緻密性も併せ持たせることができる。

【0031】 本発明に使用される担体の形状は特に制限はなく、モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、リング、フォーム等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム形状の担体（ハニカム担体）を用いた場合に、最も効果が大きい。

【0032】 ところで、アルカリ金属を触媒として使用する担体として使用する場合には、特開2000-279810公報に開示されているアルカリ金属と反応しやすい成分を組み合わせることも、全体として担体の劣化抑制効果を一層高めるため好ましい。例えば、アルカリ金属と反応しやすい成分であるシリカと組み合わせる場合には、先ずシリカをコートした上にアルミナを重ねてコートすれば、触媒層からのKの拡散に対し、先ず耐食材であるアルミナで防御した上で、さらに担体側に洩れてくるKについては最終的にシリカでトラップするという異なる作用の2段構えを呈することができる。

【0033】 また、本願発明者等の発明に係る平成13年7月13日出願の特願2001-213258に記載の方法に基づき、少なくとも1種のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と組み合わせる用いることも、同じく全体として担体の劣化抑制効果を一層高めるため好ましい。アルカリ金属を含む珪酸カリウム (K_2SiO_3) やアルカリ土類金属を含む酸化バリウムと組み合わせる場合には、例えば、アルミナの上に重ねて珪酸カリウムをコートしたり、逆に酸化バリウムの上に重ねてアルミナをコートしたりして、異なる作用の2段構えを呈することができる。あるいは、アルミナ原料を該少なくとも1種のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と同時に使用することもできる。従って、特願2001-213258の記載をここに参考までに引用する。

【0034】 これ等、触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と組み合わせる場合においても、アルミナ以外のシリカ等のコート材も全て実質的にゾルのみを原料とすることにより、より好ましい結果が得られる。

【0035】 このように、異なる作用を有する複数成分をコートする場合には、層状等に分離してコートする方が各々の作用を効果的に発現し易いが、同じ作用を示す複数成分の場合には、勿論、混合してコートしても差し支えない。

【0036】 本発明は、各種担体構成材料に適用して、その効果を発現するので、セラミック質、メタル質等、特に担体の材料は制限されないが、例えば酸化物系セラミックス材料のコーージェライト、ムライト、アルミナ、ジルコニア、チタニア、スピネル、リン酸ジルコニル、チタン酸アルミニウム、Ge-コーージェライト、非酸化物系セラミック材料のSiC、SiN、メタル材料ではFe-Cr-Al合金等が好適に適用できる。中でもアルカリ金属やアルカリ土類金属による腐食を受けやすい酸化物系セラミックス担体を用いる場合に効果が大きく、自動車排ガス浄化用触媒の分野で汎用されているコーージェライト担体に対して、非常に効果的である。また、複数種の材料の混合系、複合系から成る担体、例えばコーージェライトでムライト粒子やSiC粒子を結合した材料等からなる担体、特に構成材料としてコーージェライトを10%以上含むものに対しても好適に適用

可能である。

【0037】 ハニカム担体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート型等のいずれの形状であってもよい。また、ハニカム担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものとすることができる。

【0038】 ハニカム担体のセル密度も特に制限はないが、6～1500セル／平方インチ（0.9～233セル／ cm^2 ）の範囲のセル密度であることが、触媒担体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000 μm の範囲が好ましい。20～200 μm の薄壁の場合、触媒材から担体壁厚の中心までアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高まり、劣化抑止効果も増大する。

【0039】 ハニカム担体の気孔率も特に制限はないが、10%以上、さらには20%以上の高気孔率の場合には、開気孔を通じてアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の拡散が容易となるため、本発明の必要性が高まり、劣化抑止効果も増大する。なお、コーティング後の担体の熱膨張係数は、自動車排気ガス用に要求される耐熱衝撃性の観点から $8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。 $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であればエンジンに近い位置にも搭載が可能となる。

【0040】 担体に配置するアルミナの量は、触媒体単位体積あたり換算で0.5～200g/Lが好ましい。0.5g/L未満であると、担体劣化抑止効果が小さく、200g/Lを超えて NO_x 吸蔵触媒と同一担体に担持すると、ハニカム担体を用いた場合にはセルの目詰まりが生じることがある。好ましくは、10～100g/L、さらに好ましくは30～80g/Lの範囲である。特に、クラック発生の防止及び抗折強度の低下抑制と圧力損失とのバランスの点からは、40～70g/Lの範囲であることが好ましい。なお、このアルミナの量には、触媒体の用途に応じて使用される貴金属等に代表される触媒活性成分を高分散させるための高比表面積を有する担持母材として使用されるアルミナの量は含まないことは言うまでもない。

【0041】 担体の上に形成するアルミナ層は、担体の軸方向に対して垂直な断面での焼成後の厚さとして、電子顕微鏡を用いセル一辺の中央付近で隔壁の片

側を測定したとき、 $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以下である。 $20\mu\text{m}$ を超えると、圧力損失が増加するので好ましくない。

【0042】 アルミナゾルに代表されるコート液の粘度は、通常 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。粘度が $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると担体がハニカム体の場合には、コーティングが困難となることがある。また、 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超える場合には、使用する担体によっては、目詰まりを起こすことがあるので注意を要する。 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、担体の気孔中にも適度の浸透し、緻密で密着したアルミナ層が形成されるので好ましい。

【0043】 アルミナゾルのpHは、通常 $2.0\sim 6.0$ 、好ましくは $3.0\sim 5.0$ である。pHが 2.0 より低いと、担体が耐酸性材質でない場合には、コート液に浸漬することにより腐食することがあるので好ましくない。 6.0 を超えるとゾル中の粒子が凝集する可能性がある。

【0044】 本発明に係るアルミナの作用を損なわない範囲内であれば、アルミナ中に他の金属および／または金属酸化物、炭化物、窒化物等が含まれていても差し支えない。しかしながら、アルミナは、他の触媒用の貴金属などは含まないことが高温安定性の点で好ましい。さらに、担体をアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属等から有効に保護するためには、担体と少なくともアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む触媒層と間にはアルミナが単独の層として形成されることがより好ましい。換言すれば、担体とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む触媒層との間には、本質的にアルミナ層のみが形成されていてもよく、後述する如く、他の成分との複合層または他の成分とからなる層の上および／または下に積層されていてもよい。勿論、触媒体とするに際しては、形成する触媒層には、いわゆる NO_x 触媒以外の触媒、例えば、炭化水素などを燃焼するためのPt、Pd、Rh等の貴金属が含まれていてもよいことはいうまでもない。また、 NO_x 触媒層の上に、Pt、Pd、Rh等の貴金属を含む触媒層を別途形成させることは何ら制限されない。

【0045】 本発明の触媒体は、別の構成成分からなる NO_x 吸蔵触媒材、三元触媒に代表される別種の触媒材、Ceおよび／またはZrの酸化物に代表され

る助触媒材、HC吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、本発明の触媒体の触媒材にこれらを混在させてもよいが、層状に重ねて担持する方が、より耐熱性が高まる点で好ましい。また、一個体の触媒体の上／下流部分に分離して担持することもできる。さらに、別個体として用意されたこれらと、排気系内で適宜組み合わせ用いてもよい。

【0046】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0047】

〔アルミナ担持用スラリーの調製〕

アルミナ担持用スラリーA：

市販の γ - Al_2O_3 粉末（比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）に、市販の Al_2O_3 ゾルと水分を添加し、ポットミルにて湿式粉碎することにより、アルミナ担持用スラリーAを調製した。 Al_2O_3 ゾルの添加量は、その固形分（ Al_2O_3 ゾルに含まれる Al_2O_3 重量）が、 Al_2O_3 換算で、全 Al_2O_3 の50質量%となる量とし、水分についてはスラリーがコーティングしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0048】

アルミナ担持用スラリーB：

市販の γ - Al_2O_3 粉末の代わりに α - Al_2O_3 粉末を用いたことおよび α アルミナ粉末と Al_2O_3 ゾル中の Al_2O_3 量の比率を1：1、1：0.1、1：0.3の3種類設けたこと以外は、アルミナ担持用スラリーAと同様にして、アルミナ担持用スラリーB1、B2、およびB3を得た。

【0049】

アルミナ担持用スラリーB4：

市販の α - Al_2O_3 粉末に外配で10質量%の有機バインダー（東亜合成社製アクリル系アロンAS-7503）と適当量の水を添加したこと以外は、アルミナ担持用スラリーAと同様にして、アルミナ担持用スラリーB4を得た。

【0050】

アルミナ担持用スラリーC:

市販の γ - Al_2O_3 粉末の代わりに α - Al_2O_3 粉末とムライト粉末の1:1の混合物を用いたことおよび α - Al_2O_3 粉末とムライト粉末の1:1の混合物と Al_2O_3 ゾル中の Al_2O_3 量の比率を1:1としたこと以外は、アルミナ担持用スラリーAと同様にして、アルミナ担持用スラリーCを得た。

【0051】

[NO_x吸蔵触媒コーティング用スラリーの調製]

市販の γ - Al_2O_3 粉末(比表面積: $200\text{ m}^2/\text{g}$)を、 $(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$ 水溶液と KNO_3 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して 600°C で3時間電気炉にて焼成した。こうして得られた(Pt+K)-ブレドープ γ - Al_2O_3 粉末に、市販の Al_2O_3 ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、コーティング用スラリーを調製した。 γ - Al_2O_3 とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをコーティングし最終的に焼成を経た段階で、NO_x吸蔵触媒担持量が 100 g/L (ハニカム体積あたり)である場合に、Ptが 30 g/cft (1.06 g/L)(ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、Kが 20 g/L (ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量)となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 Al_2O_3 ゾルの添加量は、その固形分が、 Al_2O_3 換算で、全 Al_2O_3 の5重量%となる量とし、水分についてはスラリーがコーティングしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0052】

[サンプル調製]

(実施例1)

まず、コージェライトハニカム担体(隔壁厚: 6 mil (0.15 mm)、セル密度: 400 cpsi ($62\text{ セル}/\text{cm}^2$)、気孔率30%)を、市販の Al_2O_3 ゾルに浸漬した。セル内の余分な液を吹き払った後、担体を乾燥した。 Al_2O_3 ゾルの担持量は、焼成後に 70 g/L (ハニカム担体体積)となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたいわゆるプライマリーなアルミナ担持担体(

以下、単に担持担体という。)である、ハニカム体を電気炉にて600℃で1時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前述の NO_x 吸蔵触媒コーティング用スラリー(以下、「 NO_x 吸蔵触媒スラリー」と略称する)をコーティングして乾燥する工程を、 NO_x 吸蔵触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて600℃で1時間焼成し、 NO_x 吸蔵触媒体1を得た。

【0053】

(実施例2)

Al_2O_3 ゾルを担持した後の焼成条件を1200℃で3時間としたことおよび Al_2O_3 ゾルの担持量が、焼成後にそれぞれ70g/L、30g/L、90g/L(ハニカム担体体積)となるよう調整して NO_x 吸蔵触媒体2(a)、2(b)、および2(c)を製造したこと以外は、実施例1と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体2(a)~2(c)を得た。

【0054】

(実施例3)

市販の Al_2O_3 ゾルの代わりに、 γ アルミナ粉末とアルミナゾルの1:1の混合物であるアルミナ担体スラリーAを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体3を得た。アルミナ担持用スラリーAの担持量は、スラリー中の、 γ - Al_2O_3 粉末に由来する Al_2O_3 と Al_2O_3 ゾルに由来する Al_2O_3 との合計で、焼成後に70g/Lとなるように調整した。

【0055】

(実施例4)

アルミナ担持用スラリーAを担持した後の焼成条件を1200℃で3時間としたこと以外は、実施例3と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体4を得た。

【0056】

(実施例5)

アルミナ担持用スラリーAの代わりに、 NO_x 吸蔵触媒体5(a)をアルミナ担持用スラリーB1を使用し、焼成条件は600℃で1時間として製造したことおよび NO_x 吸蔵触媒体5(b)、5(c)、5(d)、および5(e)をそれ

ぞれアルミナ担持用スラリー B 1、B 2、B 3、B 4 を使用し、焼成条件を 1 2 0 0 °C で 3 時間として製造したこと以外は、実施例 3 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 5 (a) ~ 5 (e) を得た。

【0 0 5 7】

(比較例および参考例)

実施例 1 で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、 NO_x 吸蔵触媒スラリーをコーティングして乾燥する工程を、 NO_x 吸蔵触媒担持量が 1 0 0 g / L となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて 6 0 0 °C で 1 時間焼成して、 NO_x 吸蔵触媒体 6 を得た。

【0 0 5 8】

(実施例 6)

コージェライトハニカム担体の Al_2O_3 ソルへの浸漬、担体の乾燥、及びハニカム体の電気炉における 6 0 0 °C で 1 時間の焼成を 2 回繰り返したこと以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒体 7 を得た。 Al_2O_3 ソルの担持量は、2 回の焼成後に合計 7 0 g / L となるように調整した。

【0 0 5 9】

(実施例 7)

コージェライトハニカム担体への浸漬、担体の乾燥、ハニカム体の電気炉における焼成条件、および担持量について表 1 および表 2 に示すようにしたこと以外は実施例 2 と同様にして NO_x 吸蔵触媒体 8 (a) ~ 8 (m) を得た。

【0 0 6 0】

【表 1】

触媒体 No.	8(a)	8(b)	8(c)	8(d)	8(e)	8(f)	8(g)
コ-ト材の 種類	アルミナザル	アルミナザル	アルミナザル	α アルミナ粉末 +アルミナザル	α アルミナ粉末 +アルミナザル	α アルミナ粉末 +ムライト粉末 +アルミナザル	アルミナザル
混合比	-	-	-	1:1	1:1	0.5:0.5:1	-
第1回 焼成条件	1200℃、 3時間	600℃、 1時間	1200℃、 1時間	1200℃、 3時間	-	1200℃、 3時間	1200℃、 3時間
コ-ト材の 種類	アルミナザル	アルミナザル	アルミナザル	アルミナザル	アルミナザル	アルミナザル	γ アルミナ粉末 +アルミナザル
混合比	-	-	-	-	-	-	1:1
第2回 焼成条件	1200℃、 3時間	1200℃、 3時間	600℃、 1時間	600℃、 1時間	600℃、 1時間	600℃、 1時間	600℃、 1時間
アルミナ 総担持量	70g/L	70g/L	70g/L	70g/L	70g/L	50g/L (ムライト 20g/L)	70g/L

【0061】

【表2】

触媒体 No.	8(h)	8(i)	8(j)	8(k)	8(l)	8(m)
コ-ト材の 種類	シリカゾル	アルミナゾル	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル+アルミナゾル	シリカゾル+アルミナゾル
混合比	-	-	-	-	2:5	2:5
第1回 焼成条件	600℃、 1時間	1200℃、 3時間	-	-	1200℃、 3時間	1200℃、3時間
コ-ト材の 種類	アルミナゾル	シリカゾル	アルミナゾル	アルミナゾル	-	アルミナゾル
混合比	-	-	-	-	-	-
第2回 焼成条件	600℃、 1時間	600℃、 1時間	600℃、 1時間	1200℃、 3時間	-	1200℃、 3時間
アルミ	30g/L	30g/L	30g/L	30g/L	50g/L	60g/L
総担持量	(シリカ40g/L)	(シリカ40g/L)	(シリカ40g/L)	(シリカ40g/L)	(シリカ20g/L)	(シリカ10g/L)

【0062】

【耐久試験】

前述のようにして得られたNO_x吸蔵触媒体1、2、3(a)～3(c)、4

、5(a)～5(e)、6、7、および8(a)～8(m)を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で30時間の加速耐久試験に供した。

また、参考例として、何も担持しないコージェライトハニカム担体を、同様に加速耐久試験に供した。

【0063】

[担体劣化抑止効果評価]

NO_x吸蔵触媒体1、2、3(a)～3(c)、4、5(a)～5(e)、6、7、および8(a)～8(m)および比較例であるNO_x吸蔵触媒体6について、外観観察および電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久試験後の担体のクラック発生の有無、多少を調査した。なお、クラック発生状況については、クラックの発生が全く認められなかったものを0とし、実用上問題のあるような大きなクラックが発生したもの10として、クラックの発生程度を11段階で評価した。さらに、初期および耐久試験後の抗折強度を比較検討した。それらの結果を表3に示す。

【0064】

【表 3】

実施例、比較例 などの別	NO _x 吸蔵 触媒体番号	クラック発生状況 (耐久試験後)	抗折強度低下率 (%) *
実施例 1	1	4	3 4
実施例 2	2 (a)	3	2 5
実施例 2	2 (b)	6	4 6
実施例 2	2 (c)	3	2 3
実施例 3	3	5	4 0
実施例 4	4	4	3 2
実施例 5	5 (a)	4	3 6
実施例 5	5 (b)	3	3 1
実施例 5	5 (c)	6	5 1
実施例 5	5 (d)	5	3 8
実施例 5	5 (e)	8	6 6
実施例 6	7	3	2 7
実施例 7	8 (a)	2	1 8
実施例 7	8 (b)	2	2 2
実施例 7	8 (c)	1	1 9
実施例 7	8 (d)	1	2 5
実施例 7	8 (e)	3	3 0
実施例 7	8 (f)	1	2 5
実施例 7	8 (g)	1	2 8
実施例 7	8 (h)	1	7
実施例 7	8 (i)	1	1 4
実施例 7	8 (j)	1	7
実施例 7	8 (k)	0	3
実施例 7	8 (l)	1	9
実施例 7	8 (m)	0	5
比較例	6	1 0	7 4
参考例	—	0	1

註：*

$$\text{抗折強度低下率} = \{ (\text{初期強度} - \text{耐久試験後強度}) / \text{初期強度} \} \times 100 (\%)$$

【0065】 表3に示すように、本発明に基づくNO_x吸蔵触媒体1、2、3 (a)～3 (c)、4、5 (a)～5 (e)、7、および8 (a)～8 (m) (実施例1～7)は、何れも、アルミナを含まないNO_x吸蔵触媒体6 (比較例)より、担体のクラック発生が少なく抑えられ、かつ強度低下も小さく抑えられたことがわかる。上記の結果から、アルミナ単独を配置した場合には、アルミナゾルを使用した場合が、アルミナ粉末とアルミナゾルとを併用した場合と比較して

より優れた NO_x 吸蔵触媒体が得られる傾向があることが示された。また、アルミナ粉末間の比較では、有機バインダーを使用したものは、他のものと比較して、効果が必ずしも充分ではなく、また、 α 体のものが γ 体のものよりも優れるという傾向が認められた。焼成条件に関しては、高温である 1200°C での焼成が好ましく、また、2回焼成の方が1回焼成よりも好ましい結果を示した。さらに、シリカとアルミナを併せ配置することで、より優れた NO_x 吸蔵触媒体が得られることが判明した。

【0066】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒体は、触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属に対して反応性の低いアルミナを、所望により触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担体内および／または担体のセル壁表面に予め配置したことにより、高温に晒されても、担体は、アルミナによって触媒材中のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属から保護され、担体との反応は抑えられる。その結果、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、上記のような触媒材を搭載して長期間使用しても、触媒体の長期使用が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒材として自動車排ガス浄化用のNO_x吸蔵触媒に代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属、特に、Li、Na、K、Caを含有した触媒材を担持しても、長期使用してもアルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化が発生しにくい触媒体を製造可能な担体、同担体の製造方法、同担体に触媒材を担持した触媒体を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有する担体において、前記担体内および／または前記担体のセル壁表面に、アルミナと、所望により触媒成分として用いるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および／またはアルカリアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを配置してなることを特徴とする担体により達成。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
 【提出日】 平成14年 3月25日
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【事件の表示】

【出願番号】 特願2002- 64449

【補正をする者】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 野田 直美

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 鈴木 純一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 高木 茂和

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-064449
受付番号	50200412925
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 14 年 5 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100088616
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊 星タワービル 3 階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 一平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社